

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-140145

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 5 月 26 日

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09K 11/06

【F I】

C09K 11/06 Z

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 O L

【全頁数】 17

(21) 【出願番号】 特願平 8-292274

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 11 月 5 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000222118

【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号

(72) 【発明者】

【氏名】 榎田 年男

【住所又は居所】 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号
東洋インキ製造株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 玉野 美智子

【住所又は居所】 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-140145

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) May 26 day

(54) [Title of Invention] IT USED ORGANIC ELECTRO LUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND THAT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09K 11/06

[FI]

C09K 11/06 Z

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 17

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-292274

(22) [Application Date] 1996 (1996) November 5 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000222118

[Name] TOYO INK MFG. CO. LTD. (DB 69-055-2930)

[Address] Tokyo Chuo-ku Kyobashi 2-3-13

(72) [Inventor]

[Name] Enokida Toshio

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Kyobashi 2-3-13
Toyo Ink Mfg. Co. Ltd. (DB 69-055-2930)

(72) [Inventor]

[Name] Tamano Michiko

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Kyobashi 2-3-13

東洋インキ製造株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 鬼久保 俊一

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号
東洋インキ製造株式会社内

(72) 【発明者】

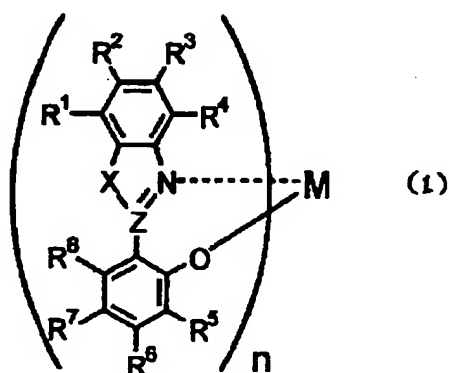
【氏名】 奥津 聡

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目3番13号
東洋インキ製造株式会社内

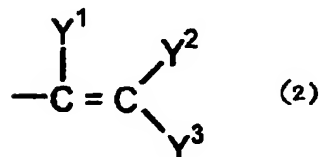
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 陰極からの電子注入効率と発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく高信頼性の EL 素子を提供する。

【解決手段】 一般式 1 の有機 EL 素子材料。



[Xは-O-, -S-, >N-R⁹, >CR¹⁰ (R¹¹)、R¹~R¹¹は独立に一般式2の置換基



(Y¹ は水素、シアノ基、アルキル基、アリール基、複素環基、Y² と Y³ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基を表し、Y² と Y³ が結合

Toyo Ink Mfg. Co. (DB 69-055-2930)

(72) [Inventor]

[Name] Ogure Kubo Sunichi

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Kyobashi 2-3-13
Toyo Ink Mfg. Co. Ltd. (DB 69-055-2930)

(72) [Inventor]

[Name] Okutsu Satoshi

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Kyobashi 2-3-13
Toyo Ink Mfg. Co. Ltd. (DB 69-055-2930)

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Problem] high brightness high light emission efficiency, light emission degradation offers electroluminescent element of high reliability little with organic electroluminescence (EL) element material where electron injection efficiency and light emitting characteristic from cathode are satisfactory.

[Means of Solution] Organic electroluminescent element material of General Formula 1.

As for [X as for -O-, -S-, >N-R⁹, >CR¹⁰(R¹¹) and R¹~R¹¹ in independence substituent of General Formula 2

(Y¹ hydrogen, cyano group, alkyl group, aryl group, heterocyclic group, the Y² and Y³ displays alkyl group, cycloalkyl group, aryl group and the heterocyclic

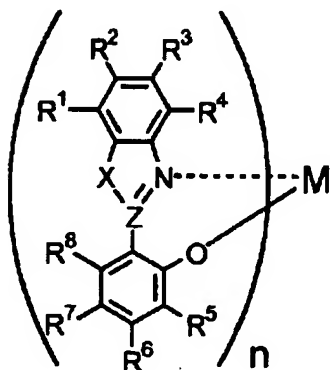
して酸素、硫黄または窒素を良好な環を形成しても良い。) 、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基を表し、 $R^1 \sim R^8$ の1つ以上が一般式2の置換基である。Mは2～4価の金属原子、nは2～4の整数を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[1]

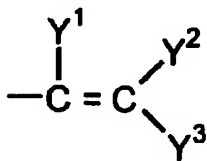
【化1】



【式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>N-R^9$ 、 $>CR^{10}$ (R^{11}) を表し、 $R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、下記一般式[2]で示される置換基

一般式[2]

【化2】



(式中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、Y

group, Y^2 and Y^3 select and are good forming ring which is good including oxygen, sulfur or nitrogen.) hydrogen, halogen, cyano group, nitro group, hydroxy group, siloxy group, the acyl group, carboxylic acid group, sulfonic acid group, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, the amino group, aryl group, cycloalkyl group, aryloxy group, aryl thio group and heterocyclic group are displayed, one or more of $R^1 \sim R^8$ is substituent of General Formula 2. As for M as for 2~ quaternary metal atom and n integer of 2~4 is displayed.]

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic electroluminescent element material which is shown with below-mentioned General Formula [1].

General Formula [1]

[Chemical Formula 1]

[In formula, X, displays $-O-$, $-S-$, $>N-R^9$ and the $>CR^{10}$ (R^{11}), $R^1 \sim R^{11}$, in respective independence, is shown with the below-mentioned General Formula [2] substituent

General Formula [2]

[Chemical Formula 2]

(In formula, Y^1 , Y^2 and Y^3 , display hydrogen atom, the cyano group, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted aryl group and substituted

2とY3は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。)、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、R¹~R⁸の少なくとも1つは一般式[2]で示される置換基である。R¹~R⁸の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。Zは、炭素原子もしくは窒素原子を表す。Mは2価ないし4価の金属原子を表し、nは2~4の整数を表す。]

【請求項2】 一対の電極間に、発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層と陰極との間の少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用電子注入材料および高輝度、長寿命の発光素子によるものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向

or unsubstituted heterocyclic group, Y₂ and the Y₃ connecting mutually, are good forming ring which is good including oxygen atom and sulfur atom or nitrogen atom.) hydrogen atom, halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxy group, siloxy group, the acyl group, carboxylic acid group, sulfonic acid group, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted alkoxy group, substituted or unsubstituted alkyl thio group, the substituted or unsubstituted amino group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted aryloxy group, substituted or unsubstituted aryl thio group and substituted or unsubstituted heterocyclic group are displayed, it is a substituent where R¹~R⁸ one is shown at least with General Formula [2]. adjacent of R¹~R⁸ substituent which is done connecting mutually, it is good forming ring which is good including oxygen atom and the sulfur atom or nitrogen atom. Z displays carbon atom or nitrogen atom. M displays bivalent or quaternary metal atom, n displays the integer of 2~4.]

[Claim 2] Between pair of electrodes, organic electroluminescent element which is a layer where at least one layer contains the organic electroluminescent element material of Claim 1 statement in organic electroluminescent element which has organic compound thin film layer which includes luminescent layer or luminescent layer.

[Claim 3] Organic electroluminescent element which is a layer where luminescent layer contains organic electroluminescent element material of Claim 1 statement.

[Claim 4] Organic electroluminescent element which is a layer where at least one layer with luminescent layer and the cathode contains organic electroluminescent element material of Claim 1 statement.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is electron injection material for organic electroluminescence (EL) element which is used for planar light source and the light emitting display and something due to luminescent element of high brightness and long life.

[0002]

[Prior Art] As for electroluminescent element which uses organic substance, application as inexpensive large surface area full color display element of the solid light-emitting type is done promising apparent, many

電極から構成されている。発光層の両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、発光層において電子と正孔とが再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧下において輝度は数100 (cd/m²)、最大発光効率は1.5 (lm/W)であり、実用領域に近い性能を達成している。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構造の改善により発光輝度は改良されているが、未だ充分ではない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体等の金属錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、素子劣化も問題は解決されていない。このように、現在、発光輝度や発光効率が高く、長時間にわたり安定な発光特性を有する発光材料はなく、発光材料の開発が望まれている。

【0005】有機EL素子の有機層の正孔注入材料は、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

developments are described. Generally electroluminescent element is formed from counterelectrode of pair which put between luminescent layer and said layer. As for light emission, when electric field applying is done between both electrodes, the electron is filled from cathode side, positive hole is filled from the anode side, recombination do electron and positive hole in luminescent layer, it is a phenomenon which discharges energy occasion where energy level returns to valence electron band from conduction band as light.

[0003] As for conventional organic electroluminescent element, drive voltage was high in comparison with inorganic electroluminescent element, also light emitting brightness and light emission efficiency were low. In addition, either property degradation had not reached to utilization considerably. laminate is done organic electroluminescent element which is reported thin film which contains the organic compound which had high fluorescence quantum efficiency where recently, light emitting it does with low voltage of 10 V or less, gathers interest (Applied Physics Letters, Vol.51, 913 page and 1987 reference). This method laminate being able to point metal chelate complex with phosphor layer and the amine compound as positive hole-injecting layer, has obtained green color light emitting of high brightness, as for the brightness as for several 100 (cd/m²) and maximum light emission efficiency it is a 1.5 (lm/W) in under the direct current voltage of 6~7V, performance which is close to practical region is achieved.

[0004] But, to presently as for organic electroluminescent element, as for light emission luminance it is improved by the improvement of structure, but yet with satisfactory it is not. In addition, it has big problem that is inferior to stability at the time of repetitive use. As for this, metal complex of for example and tris (8-hydroxy quinolinato) aluminum complex etc, at time of the electroluminescence is unstable in chemical, also adhesion of cathode is bad, problem has not been solved either element degradation. This way, presently, light emission luminance and light emission efficiency are high, stability is not a light-emitting material which possesses light emission characteristic over lengthy, development of the light-emitting material is desired.

[0005] As for positive hole-injecting material of organic layer of organic electroluminescent element, positive hole injection efficiency from anode is good, it is desirable to be a material which can transport positive hole which was filled to direction of luminescent layer efficiently. For that, that ionization potential is small, it is required degree of positive hole transport is large, is superior in stability. As electron injection material, electron injection efficiency from cathode is good, it is desirable to be a material which can transport electron which was filled to the direction of luminescent layer efficiently. For that, that electron affinity is large, it is required electron

【0006】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号）等がある。

【0007】電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料を使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0008】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、発光効率および発光輝度等の発光特性の良好な長寿命の有機EL素子の開発のための有機材料の開発が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、陰極からの電子注入効率が良好であり、発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子材料により、高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料を提供することにある。さらには、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討

mobility is large, superior in stability.

[0006] oxadiazole derivative (U. S. Patent No. 3,189,447 number), oxazole derivative (U. S. Patent No. 3,257,203 number), hydrazone derivative (U. S. Patent No. 3,717,462 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-59,143 number and U. S. Patent No. 4,150,978 number), triaryl pyrazoline derivative (U. S. Patent No. 3,820,989 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-93,224 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-108,667 number), aryl amine derivative (U. S. Patent No. 3,180,730 number, U. S. Patent No. 4,232,103 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-144,250 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-119,132 number), there is a stilbene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-190,953 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-195,658 number) etc as positive hole-injecting material which is proposed to presently.

[0007] As electron injection material, oxadiazole derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-216791 number), perinone derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-289676 number), perylene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-189890 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-791 number), there is a quinacridone derivative (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-330031 number) etc, but electron injection characteristic to organic layer was not satisfactory from the cathode of organic electroluminescent element which uses this electron injection material.

[0008] To presently as for organic electroluminescent element, as for light emission efficiency it is improved by improving constitution, but it has not possessed satisfactory element lifetime yet. Especially, also heat resistance etc of organic layer where injection efficiency due to the contact of cathode metal and organic layer interface was low, contacted electrode has become big problem. Because of that, development of organic material for developing organic electroluminescent element of the satisfactory long life of light emission characteristic of light emission efficiency and light emission luminance etc is desired.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, electron injection efficiency from cathode is satisfactory, it is a high brightness high light emission efficiency with organic electroluminescent element material where light emitting characteristic is satisfactory, the light emission degradation to be little are times when electroluminescent element material where reliability is high is offered, furthermore, designates that

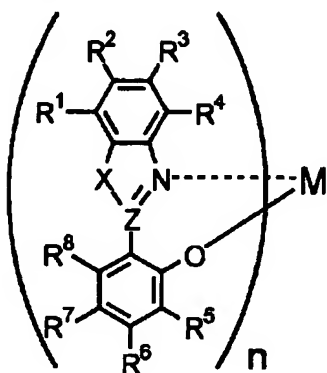
した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した有機EL素子が、発光特性および電子注入特性が良好であり、発光寿命の安定性も優れていることを見だし、本発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

一般式〔1〕

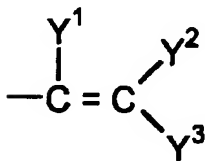
〔化3〕



〔式中、Xは、-O-、-S-、>N-R⁹、>CR¹⁰(R¹¹)を表し、R¹~R¹¹は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される置換基

一般式〔2〕

〔化4〕



〔式中、Y¹、Y²およびY³は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、Y²とY³は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子また

organic electroluminescent element of high brightness and the long life which use organic electroluminescent element material of this invention is offered as object. these inventors organic electroluminescent element which at least uses organic electroluminescent element material of one kind which with result and General Formula [1] which diligent investigation are done is shown, light emitting characteristic and electron injection characteristic is satisfactory, you discovered fact that also the stability of light emitting lifetime is superior and reached to this invention.

[0010]

[Means to Solve the Problems] Namely, this invention regards organic electroluminescent element material which is shown with the below-mentioned General Formula [1].

General Formula [1]

[Chemical Formula 3]

[In formula, X, displays -O-, -S-, >N- R⁹ and the >CR¹⁰(R¹¹), R¹ ~R¹¹, in respective independence, is shown with the below-mentioned General Formula [2] substituent

General Formula [2]

[Chemical Formula 4]

(In formula, Y¹, Y² and Y³, display hydrogen atom, the cyano group, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted aryl group and substituted or unsubstituted heterocyclic group, Y² and the Y³

は窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。) 、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つが一般式〔2〕で示される置換基である。 $R^1 \sim R^8$ の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。Zは、炭素原子もしくは窒素原子を表す。Mは、2価ないし4価の金属原子を表し、nは2~4の正の整数を表す。]

【0011】さらに本発明は、一対の電極間に、発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】さらに本発明は、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】さらに本発明は、発光層と陰極との間の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0014】本発明で示される化合物の $R^1 \sim R^{11}$ の置換基について説明する。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。アルキル基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基等がある。アルコキシ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基等がある。アルキルチオ基の具体例としては、炭素

connecting mutually are good forming ring which is good including oxygen atom and sulfur atom or nitrogen atom.) hydrogen atom, halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxy group, siloxy group, the acyl group, carboxylic acid group, sulfonic acid group, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted alkoxy group, substituted or unsubstituted alkyl thio group, the substituted or unsubstituted amino group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted aryloxy group, substituted or unsubstituted aryl thio group, and substituted or unsubstituted heterocyclic group are displayed, it is a substituent where $R^1 \sim R^8$ one is shown at least with General Formula [2]. adjacent of $R^1 \sim R^8$ substituent which is done connecting mutually, it is good forming ring which is good including oxygen atom and the sulfur atom or nitrogen atom. Z displays carbon atom or nitrogen atom. M displays bivalent or quaternary metal atom, n displays the positive integer of 2~4.]

[0011] Furthermore this invention between pair of electrodes, is organic electroluminescent element which is a layer where at least one layer contains above-mentioned organic electroluminescent element material in organic electroluminescent element which has organic compound thin film layer which includes luminescent layer.

[0012] Furthermore this invention is organic electroluminescent element which is a layer where luminescent layer contains above-mentioned organic electroluminescent element material.

[0013] Furthermore this invention is organic electroluminescent element which is a layer where at least one layer with luminescent layer and cathode contains above-mentioned organic electroluminescent element material.

< Embodiment of Invention >

[0014] You explain concerning substituent of $R^1 \sim R^{11}$ of compound which is shown with this invention. As embodiment of halogen atom, there is a fluorine, a chlorine, a bromine and a iodine. As embodiment of alkyl group, carbon number 1~20 is desirable, is a methyl group, a ethyl group, a propyl group, a butyl group, a s-butyl group, a t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, a octyl group, a stearyl group, a trichloromethyl group, a trifluoromethyl group, a 2,2,2-trifluoroethyl group, a 2,2,3,3-tetrafluoropropyl group, a 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl group and a2-methoxyethyl group etc. As embodiment of alkoxy group, carbon number 1~20 is desirable, is a methoxy group, a ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, a trichloromethoxy group, a trifluoromethoxy group, a trifluoroethoxy group, a penta fluoro propoxy group and a2,2,

数 1~20 が好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基、ペンタフルオロプロピルチオ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルチオ基等がある。アミノ基の具体例としては、炭素数 1~20 が好ましく、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-ナフチル-1-フェニルアミノ基等がある。アリール基の具体例としては、炭素数 6~40 が好ましく、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ピフェニル基、o, m, p-ターフェニル基、アントラニル基、フェナントレン基、フルオレニル基、9-フェニルアントラニル基、9, 10-ジフェニルアントラニル基、ピレニル基等がある。シクロアルキル基の具体例としては、炭素数 4~20 が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボナン基、アダマンタン基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シアノシクロヘキシル基等がある。アリールオキシ基の具体例としては、酸素原子を介して上記アリール基が結合した基がある。アリールチオ基の具体例としては、硫黄原子を介して上記アリール基が結合した基がある。複素環基の具体例としては、ピロール基、ピロリル基、ピラゾール基、ピラゾリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、ジシアノフルオレン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基等がある。上記の置換基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれでも良い。また、この置換基は一つ導入されても良く、複数導入されていてよい。複数導入の際には、互いに同一でも異なっていてよい。また、置換基同士で環を形成しても良い。

【0015】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3,

3,3- tetrafluoro propyl group etc. As embodiment of alkyl thio group, carbon number 1~20 is desirable, is a methylthio group, a ethyl thio group, a propyl thio group, a butyl thio group, a trichloromethyl thio group, a trifluoromethyl thio group, a trifluoroethyl thio group, a pentafluoropropyl thio group and a2,2,3,3- tetrafluoropropyl thio group etc. As embodiment of amino group, carbon number 1~20 is desirable, is a amino group, a dimethylamino group, a diethyl amino group, a diphenylamino group, a ditolyl amino group and a N- naphthyl - 1- phenylamino group etc. As embodiment of aryl group, carbon number 6~40 is desirable, is a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, a biphenyl group, a o,m,p- terphenyl group, a anthranlyl group, a phenanthrenyl group, a fluorenyl group, a 9- phenyl anthranlyl group, a 9,10-di phenyl anthranlyl group and a pyrenyl group etc. As embodiment of cycloalkyl group, carbon number 4~20 is desirable, cyclopentyl group, the cyclohexyl group, norbornane basis and adamantane basis, is a 4-methyl cyclohexyl group and a 4- cyano cyclohexyl group etc. As embodiment of aryloxy group, through oxygen atom, there is a basis which the above-mentioned aryl group connects. As embodiment of aryl thio group, through sulfur atom, there is a basis which the above-mentioned aryl group connects. As embodiment of heterocyclic group, pyrrole group, pyrroline basis, pyrazole basis, pyrazoline basis, imidazole group, triazole group, pyridine group, pyridazine group, pyrimidine group, pyrazine group, triazine group, indole group and purine basis, quinoline group, isoquinoline basis, cinnoline basis and quinoxaline basis, benzo quinoline group and fluorenone basis, Gcyano fluorene group, carbazole group, oxazole group and oxadiazole basis, there is a thiazole radical, a thiadiazole group, a triazole group, a imidazole group, a benzoxazole group, a benzothiazole group, a benzotriazole group, a benzimidazole group, a bis benzoxazole group, a bis benzothiazole group, a bis benzimidazole group, a anthrone basis, a dibenzofuran basis, a dibenzothiophene basis, a anthraquinone basis, a acridone basis and a phenothiazine basis etc. Above-mentioned substituent, is good with whichever of straight chain, the branch and cyclic. In addition, this substituent is good being introduced one, plural to be introduced is possible. Case of plural introduction, being mutually identical, differing, it is possible to be. In addition, it is good forming ring with substituent.

[0015] It is good adding to basis of above-mentioned statement as the embodiment of substituent which, fluorine, chlorine, bromine, halogen atom of iodine, methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, s-butyl group, t-butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group, stearyl group, trichloromethyl group, trifluoromethyl group, 2,2,2-trifluoroethyl group, 2,2,3,3- tetrafluoropropyl group, 2,2,3,3,3- pentafluoropropyl group, 1,1,1,3,3-

3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピルアミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シアノ基、ニトロ基等がある。また、上記記載のアリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基等が置換基であっても良い。

【0016】また、Y¹~Y³の基および置換基としては、R¹~R¹¹で記載された上記の基及び置換基と同様の基の中から選択されるが、これらに限られるものではない。

【0017】また、一般式〔1〕において、Mとして好ましい金属原子は、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄、銅、白金、パラジウム、錫、ストロンチウム、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ジルコニウム、珪素、ゲルマニウム等の2~4価の金属原子を示すが、これらに限られるものではない。nは金属原子の価数により異なり、2価金属の場合2、3価金属の場合3、4価金属の場合4である。

【0018】以下に、本発明の有機EL素子に使用される一般式〔1〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限られるものではない。

【0019】

hexafluoro-2-propoxy group, 2,2,3,3,4,4-hexafluorobutyl group, substituted or unsubstituted alkyl group of 2-methoxyethyl group etc, methoxy group, n-butoxy group, tert-butoxy group, trichloromethoxy group, trifluoroethoxy group, pentafluoropropoxy group, 2,2,3,3-tetrafluoropropoxy group, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propoxy group, substituted or unsubstituted alkoxy group of 6-(perfluoroethyl)hexyloxy group etc, mono- or disubstituted amino group of cyano group, nitro group, amino group, methylamino group, diethyl amino group, the ethylamino group, diethyl amino group, dipropyl amino group, dibutyl amino group and diphenylamino group etc, the bis (acetoxymethyl) amino group, bis (acetoxylethyl) amino group and bis acetoxypentyl) acyl amino group of amino group and bis (acetoxymethyl) amino group etc, hydroxy group, siloxy group, acyl group, methyl carbamoyl group, dimethyl carbamoyl group, ethyl carbamoyl group, the diethyl carbamoyl group and professional I pill carbamoyl group, carbamoyl group of butyl carbamoyl group and phenyl carbamoyl group etc, there is a carboxylic acid group, a sulfonic acid group, a imido group, a cyano group and a nitro group etc. In addition, aryl group of above-mentioned statement, cycloalkyl group, the aryloxy group, aryl thio group and heterocyclic group etc are good being substituent.

[0016] In addition, it is selected from midst of basis which is similar to above-mentioned basis and substituent which are stated with the R¹~R¹¹ as basis and substituent of Y¹~Y³, but it is not something which is limited to these.

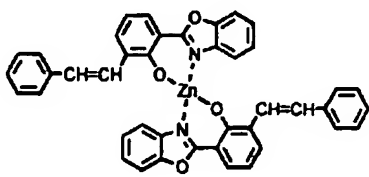
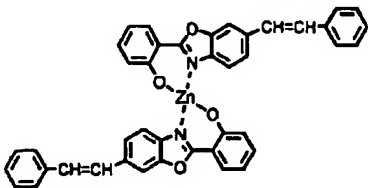
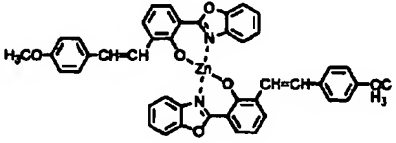
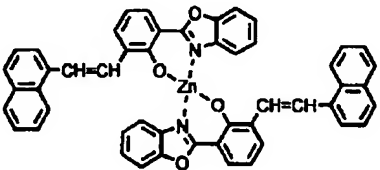
[0017] In addition, desirable metal atom, shows 2~quaternary metal atom of beryllium, the zinc, cadmium, magnesium, calcium, cobalt, nickel, the iron, copper, platinum, palladium, tin, strontium, the scandium, aluminum, gallium, indium, zirconium, silicon and the germanium etc, in General Formula [1], as M, but it is not something which is limited to these. n differs depending upon valence number of metal atom, in case of the bivalent metal in case of 2 and trivalent metal in case of 3 and the tetravalent metal it is a 4.

[0018] Representative example of compound of General Formula [1] which is used for organic electroluminescent element of the this invention below, is illustrated concretely, but this invention is not something which is limited to representative example below.

[0019]

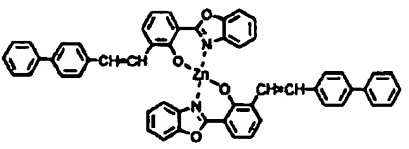
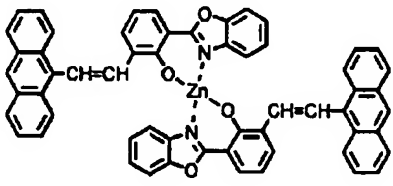
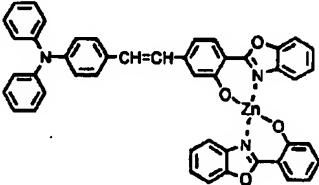
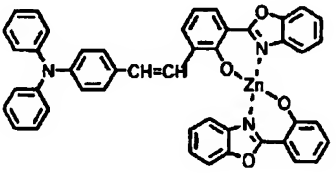
【表 1】

[Table 1]

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 1 |  |
| 2 |  |
| 3 |  |
| 4 |  |

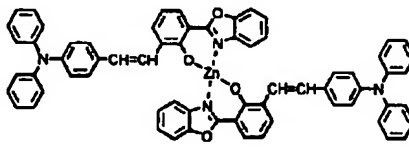
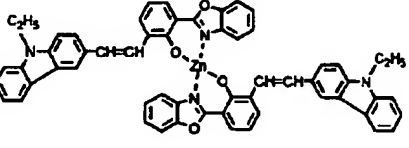
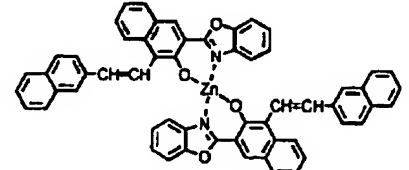
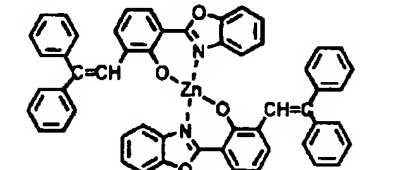
[0020]

[0020]

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 5 |  |
| 6 |  |
| 7 |  |
| 8 |  |

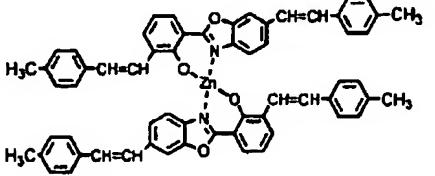
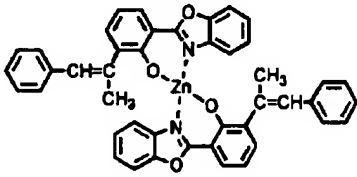
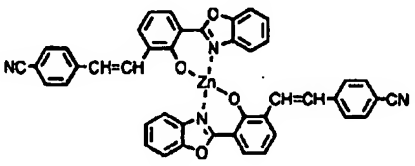
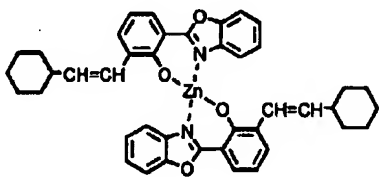
【0021】

[0021]

| No. | 化 学 構 造 |
|-----|--|
| 9 |  |
| 10 |  |
| 11 |  |
| 12 |  |

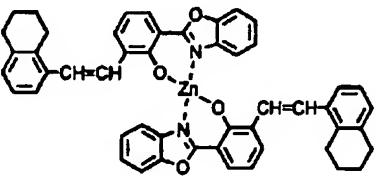
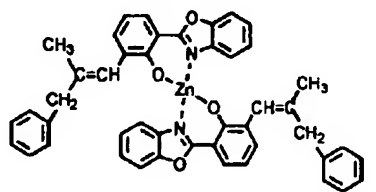
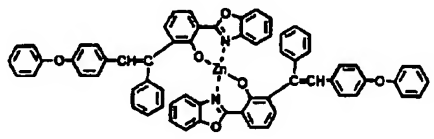
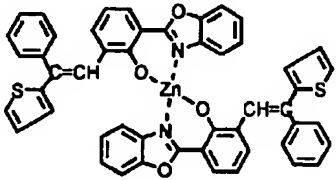
【0022】

[0022]

| No. | 化 学 结 造 |
|-----|--|
| 1 3 |  |
| 1 4 |  |
| 1 5 |  |
| 1 6 |  |

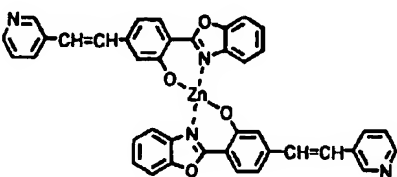
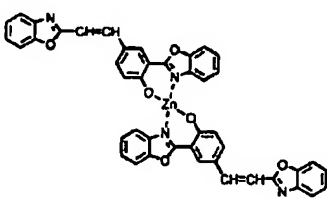
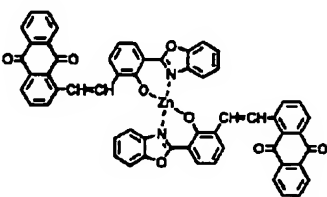
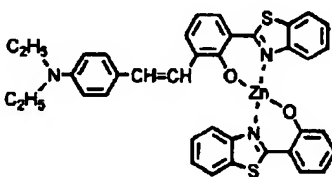
【0023】

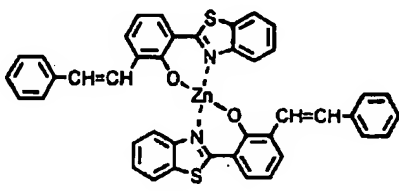
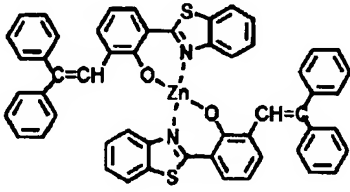
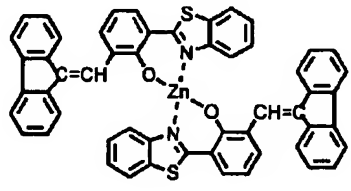
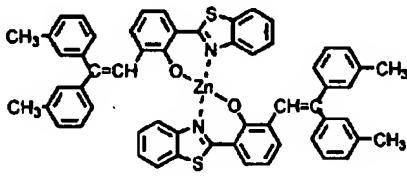
[0023]

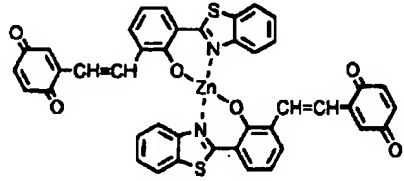
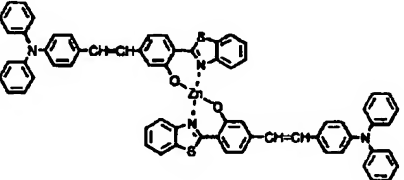
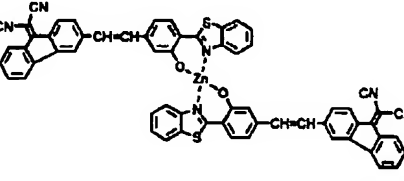
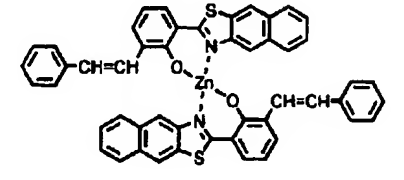
| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 17 |  |
| 18 |  |
| 19 |  |
| 20 |  |

[0024]

[0024]

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 2 1 |  |
| 2 2 |  |
| 2 3 |  |
| 2 4 |  |

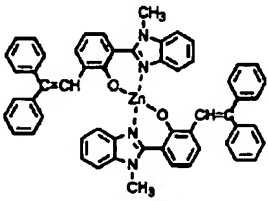
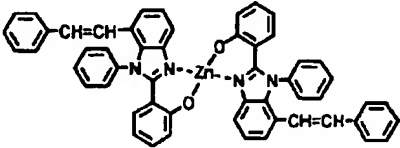
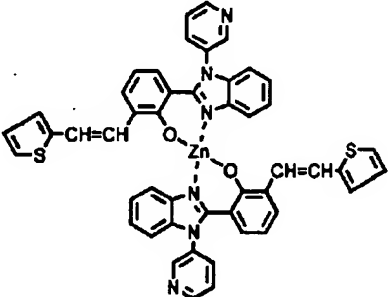
| No. | 化 学 新 造 |
|-----|--|
| 2 5 |  |
| 2 6 |  |
| 2 7 |  |
| 2 8 |  |

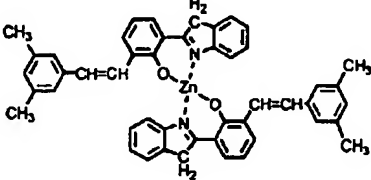
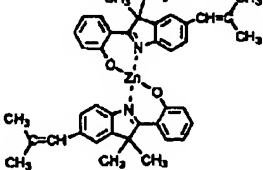
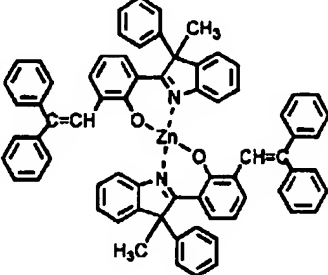
| No. | 化 学 式 造 |
|-----|--|
| 29 |  |
| 30 |  |
| 31 |  |
| 32 |  |

| No. | 化 学 结 造 |
|-----|---------|
| 3 3 | |
| 3 4 | |
| 3 5 | |
| 3 6 | |

【0028】

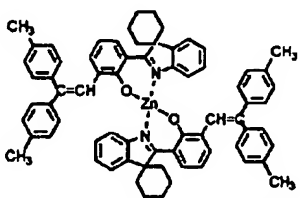
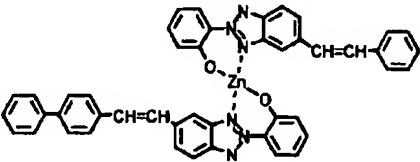
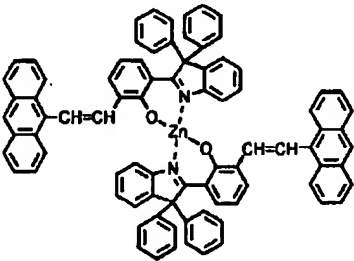
[0028]

| No. | 化 学 精 造 |
|-----|--|
| 37 |  |
| 38 |  |
| 39 |  |

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 4 0 |  |
| 4 1 |  |
| 4 2 |  |

[0030]

[0030]

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|--|
| 4 3 |  |
| 4 4 |  |
| 4 5 |  |

【0031】

[0031]

| No. | 化 学 構 造 |
|-----|---------|
| 4 6 | |
| 4 7 | |
| 4 8 | |
| 4 8 | |

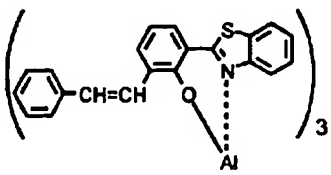
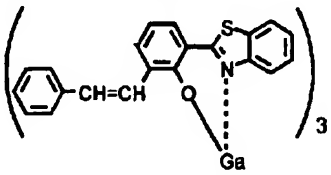
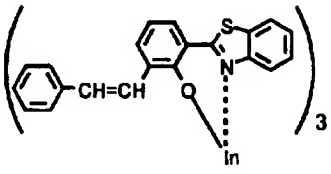
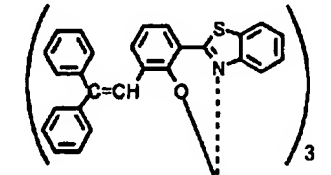
[0032]

[0032]

| No. | 化 学 结 构 |
|-----|---------|
| 50 | |
| 51 | |
| 52 | |
| 53 | |

【0033】

[0033]

| No. | 化 学 構 造 |
|-----|--|
| 5 4 |  |
| 5 5 |  |
| 5 6 |  |
| 5 7 |  |

【0034】

[0034]

| No. | 化学構造 |
|-----|------|
| 58 | |
| 59 | |
| 60 | |
| 61 | |

【0035】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、発光材料もしくは電子注入材料として使用することができ、それぞれ、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の発光材料、正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力、陰極からの電子注入性、および発光特性が良好なので、有機EL素子の発光層もしくは電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0036】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性も

[0035] As for compound which is shown with General Formula [1] of this invention, being able use respectively, with identical intralayer with alone using mixing as light-emitting material or electron injection material, it is good using. In addition, if there is a necessity, other light-emitting material, mixing with the positive hole or electron-injecting compound, using, there is not an inconvenience. Because as for compound of this invention, electron-injecting, and light emission characteristic from the electron transport capacity and cathode are satisfactory, quite it can use effectively to luminescent layer or electron-injecting layer of organic electroluminescent element.

[0036] Organic electroluminescent element is element which formed organic thin film of single layer or multilayer between the anode and cathode. In case of single layer type, luminescent layer is provided with anode and the cathode. luminescent layer contains light-emitting material, in order to make electron transport which was filled from positive hole or cathode

しくは電子輸送性を有しているものもある。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子があるがこれに限られるものではない。

【0037】(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増大することができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。(陽極/発光層/電子注入層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上するので、発光輝度や発光効率を向上させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0038】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にして、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。このような多層構造の場合、有機薄膜は四層以上の構造になる場合が多い。

which were filled in the anode in addition to that to light-emitting material, is good containing the positive hole-injecting material or electron injection material. When light-emitting material, it has possessed hole transporting or electron transport ability, it is. multilayer type, (anode / positive hole-injecting layer / luminescent layer / cathode), (anode / luminescent layer / electron-injecting layer / cathode), is a organic electroluminescent element which laminate is done with multilayer constitution of (anode / positive hole-injecting layer / luminescent layer / electron-injecting layer / cathode) etc, but it is not something which is limited to these.

[0037] In order of (anode / positive hole-injecting layer / luminescent layer / cathode) in case of organic thin film bilayer structure which laminate is done, the luminescent layer and positive hole-injecting layer are separated. With this structure, positive hole injection efficiency to luminescent layer improving from positive hole-injecting layer, it is possible to increase light emission luminance and light emission efficiency. In this case, for light-emitting material itself which is used for luminescent layer to be the electron transport ability or adding electron injection material in luminescent layer it is desirable. In order of (anode / luminescent layer / electron-injecting layer / cathode) in case of organic thin film bilayer structure which laminate is done, the luminescent layer and electron-injecting layer are separated. With this structure, because electron injection efficiency to luminescent layer improves from the electron-injecting layer, it is possible to improve light emission luminance and light emission efficiency. In this case, for light-emitting material itself which is used for luminescent layer to be the hole transporting or adding positive hole-injecting material in luminescent layer it is desirable.

[0038] In addition, in case of organic thin film trilayer structure, it possesses luminescent layer, positive hole-injecting layer and electron-injecting layer, has improved positive hole with luminescent layer and the efficiency of recombination of electron. This way, it is possible to prevent decrease of luminance and the lifetime with quenching with organic electroluminescent element as multilayer structure. In addition, positive hole-injecting layer, luminescent layer and electron-injecting layer are good being formed by layer of respective two layers or more. When positive hole-injecting layer is two layers or more, layer which is touching to anode layer with positive hole-injecting layer, positive hole-injecting layer and luminescent layer is called positive hole transport layer, when electron-injecting layer is two layers or more, layer which is touching to cathode the example which calls layer with electron-injecting layer, electron-injecting layer and the luminescent layer electron transport layer is many. In case of this kind of multilayer structure, as for organic thin film when it

【0039】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、必要があれば、一般式〔1〕の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0040】本発明の一般式〔1〕の化合物を電子注入材料として使用した有機EL素子の発光層の発光材料もしくはドーピング材料としては、以下の化合物が挙げられる。アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ジアミン、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化合物、オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレネ、金属錯体化合物等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。上記材料はドーピング材料としても、ホスト材料と共に発光層を形成して、高い発光特性を有する発光層を形成することができる。

【0041】その中でも、金属錯体化合物、ビスチリル色素やジアミン色素等の低分子発光性化合物、共役性高分子等があげられるが、これらに限られるものではない。金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ビフェノラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾ

becomes the structure of four layers or more is many.

[0039] If organic electroluminescent element of this invention has necessity in luminescent layer and electron-injecting layer, the light-emitting material of public knowledge, it can use dopant, positive hole-injecting material and electron injection material in addition to compound of General Formula [1].

[0040] You can list compound below as electron injection material compound of General Formula [1] of the this invention as light-emitting material or dopant of luminescent layer of organic electroluminescent element which you use. anthracene, naphthalene, phenanthrene, pyrene, tetracene, coronene, chrysene, fluorescein, perylene, phthaloperylene, naphthaloperylene, perinone, phthaloperinone, naphthaloperinone, biphenyl butadiene, tetraphenyl butadiene, coumarin, the oxadiazole, aldazine, bis benzoxazoline, bisstyryl, diamine, pyrazine, the cyclopentadiene, 8-quinolinol, aminoquinoline, imine, biphenyl ethylene, vinyl anthracene, the diamino carbazole, pyran, thiopyran, polymethine, merocyanine, imidazole chelating oxynoid compound, the quinacridone, rubrene and metal complex compound etc and there are those derivative, but it is not something which is limited in these. As for above-mentioned material as dopant, with host material forming the luminescent layer, it is possible to form luminescent layer which possesses highlight emission characteristic.

[0041] Even among those, it can increase low molecular weight luminescent compound and conjugation polymer etc of the metal complex compound, bisstyryl dye and diamine dye etc, but it is not something which is limited to these. As metal complex compound, (8-hydroxy quinolinonato) lithium, bis(8-hydroxy quinolinonato) zinc, bis(8-hydroxy quinolinonato) manganese, bis(8-hydroxy quinolinonato) copper, tris(8-hydroxy quinolinonato) aluminum, tris(8-hydroxy quinolinonato) gallium, the bis(10-hydroxy benzo[h] quinolinato) beryllium, bis(10-hydroxy benzo[h] quinolinato) zinc, bis(10-hydroxy benzo[h] quinolinato) magnesium, tris(10-hydroxy benzo[h] quinolinato) aluminum and bis(2-methyl-8-quinolinato) chloro gallium, the bis(2-methyl-8-quinolinato)(o-cresolate) gallium, bis(2-methyl-8-quinolinato)(1-phenolate) aluminum, bis(2-methyl-8-quinolinato)(1-phenolate) gallium, the bis(2-methyl-8-quinolinato)(1-naphtholate) aluminum, bis(2-methyl-8-quinolinato)(1-naphtholate) gallium, bis(2-methyl-8-quinolinato)(1-biphenolate) gallium, there is a bis(2-[2-benzo oxazolinato] phenolate) zinc, a bis(2-[2-benzothiazine] phenolate) zinc and a bis(2-[2-benzo triazolinato] phenolate) zinc etc, but it is not something which is limited in these. It is possible to use

トリアゾリナト] フェノール、ニトロ鉛等があるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0042】発光材料に使用されるビスチリル色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたビスチリル色素がある。

【0043】発光材料に使用されるジアミン色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたジアミン色素がある。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0044】発光材料に使用される共役性高分子の連結基としては、C、N、H、O、Sから選ばれる1~200個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基であれば良い。具体的な連結基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基等があり、ビニル結合とともに繰り返し単位により高分子化合物を形成する。これらの連結基の置換基としては、上記一般式[1]と同様の置換基が挙げられる。繰り返し単位は、2以上10000以下である。

【0045】該共役性高分子の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。例示される共役系重合体としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチルブトキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

these compound, with alone and, it is possible to mix 2 kinds or more.

[0042] There is a bisstyryl dye which designates phenylene group, naphthylene group, biphenylene group, the anthranylene group, pyrenylene group, thio phenylene group, triphenyl amino group and N-ethyl carbazole group which are possible to possess substituent as bisstyryl dye which is used for the light-emitting material, as connecting group.

[0043] There is a diamine dye which designates phenylene group, naphthylene group, biphenylene group, the anthranylene group, pyrenylene group, thio phenylene group, triphenyl amino group and N-ethyl carbazole group which are possible to possess substituent as diamine dye which is used for the light-emitting material, as connecting group. It is possible to use these compound, with alone and, it is possible to mix 2 kinds or more.

[0044] If 1~200 which is chosen from C,N,H,O,S as a connecting group of conjugation polymer which is used for light-emitting material, it is a connecting group of divalent which consists of rational combination in chemical where is formed with atom, it is good. As concrete connecting group, there is a phenylene group, a naphthylene group, a biphenylene group, a anthranylene group, a pyrenylene group, a thio phenylene group, a triphenyl amino group and a N-ethyl carbazole group, etc it forms polymeric compound with vinyl bond with the repeat unit. As substituent of these connecting group, you can list substituent which is similar to above-mentioned General Formula [1]. repeat unit is 2 or more 10000 or below.

[0045] Representative example of said conjugation polymer is illustrated concretely, but it is not something which is limited in representative example below. Is illustrated as conjugated system polymer which, poly(p-phenylene), poly(p-phenylene vinylene), poly(2,5-di pentyl - p-phenylene vinylene), poly(2,5-di pentyl - m-phenylene vinylene), poly(2,5-di octyl - p-phenylene vinylene), poly(2,5-di hexyloxy - p-phenylene vinylene), poly(2,5-di hexyloxy - m-phenylene vinylene), poly(2,5-di hexylthio - p-phenylene vinylene) and poly(2,5-di decyl oxy - p-phenylene vinylene) poly(2-methoxy - 5-hexyloxy - p-phenylene vinylene), poly(the 2-methoxy - 5-(3'-methyl - butoxy) there is a p-phenylene vinylene, a poly(2,5-thienylene vinylene), a poly(3-n-octyl - 2,5-thienylene vinylene), a poly(1,4-naphthalene vinylene), a poly(9,10-anthracene vinylene) and those copolymer. It is possible to use these compound with alone and, it is possible to mix 2 kinds or more.

【0046】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーリアルカルン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0047】本発明の有機EL素子に使用する一般式〔1〕の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式〔1〕の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式〔1〕の化合物により形成される電子注入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0048】本発明の一般式〔1〕の化合物を発光材料として使用した有機EL素子に併せて使用される正孔注入材料、発光材料、ドーピング材料、電子注入材料は上記の各化合物を使用することができる。また、その際、一般式〔1〕の化合物の中から適切な化合物を選択して、電子注入材料として使用することもできる。

[0046] Is superior with capacity which transports positive hole as positive hole-injecting material which can be used for organic electroluminescent element of this invention, vis-a-vis luminescent layer or the light-emitting material it possesses positive hole injection effect which it prevents electron-injecting layer of the exciton which is formed with luminescent layer, or movement to electron injection material it can list compound where at same time thin film forming ability is superior. Concrete, phthalocyanine, naphthalocyanine, porphyrin, oxadiazole, triazole, imidazole, imidazolone, the imidazole thione, pyrazoline, pyrazolone, tetrahydro imidazole, oxazole, oxadiazole, the hydrazone, acyl hydrazone, poly aryl alkane, stilbene, butadiene and benzidine type triphenyl amine, styryl amine type triphenyl amine and diamine type triphenyl amine etc and, there is a polymeric material etc of those derivative, and poly vinyl carbazole, poly silane and conductive polymer etc, but it is not something which is limited in these.

[0047] Adjusting to compound of General Formula [1] which is used for organic electroluminescent element of this invention is superior with capacity which transports electron as the electron injection material which can be used, vis-a-vis luminescent layer or light-emitting material it possesses the electron injection effect which it prevents positive hole-injecting layer of exciton which is formed with luminescent layer, or movement to positive hole transporting material it can list compound where at same time thin film forming ability is superior. for example, fluorenone and anthraquinone G methane, diphenylquinone, thiopyran dioxide, the oxadiazole, thiadiazole, triazole, perylene tetracarboxylic acid, fluorenylidene methane and anthraquinone G methane, anthrone and metal complex etc there are those derivative, but it is not something which is limited in these. These electron injection material can also use for identical layer with compound of the General Formula [1], electron-injecting layer and laminate which are formed, but by compound of the General Formula [1] doing, it is possible also to improve electron injection effect. In addition, by adding electron donating material to electron injection material sensitization also to be able to point it is possible electron reception material, to positive hole-injecting material.

[0048] Adjusting to organic electroluminescent element which uses compound of General Formula [1] of this invention as light-emitting material can positive hole-injecting material, light-emitting material, dopant and electron injection material which are used use above-mentioned each compound. In addition, at that occasion, selecting appropriate compound from the midst of compound of General Formula [1], it can also use as electron injection material.

【0049】本発明により得られる有機EL素子の、湿度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0050】陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NESAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0051】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In、Mg/Al等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0052】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0053】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0054】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0049] Also it is possible, temperature of organic electroluminescent element which is obtained by the this invention, for improving stability for humidity and atmosphere etc, to provide protective layer in surface of element, to enclose silicon oil and etc to protect element entirety.

[0050] Metal which has bigger work function than 4 eV as electrically conductive material which is used for anode, is suitable, metal of Au, Pt, the Ag, Cu and Al etc, organic electrically conductive resin of metal alloy, the ITO, NESA or polythiophene and polypyrrole etc can use.

[0051] Metal or metal alloy which has smaller work function than 4 eV as electrically conductive material which is used for cathode, is suitable. As material, you can list alloy of metal, or Mg/Ag, the Li/Al, Mg/In and Mg/Al etc of Al, In, Mg, the Li and Ca etc. anode and cathode is good being formed, if there is a necessity, with the two layers or more. anode and cathode is produced by film-forming property of public knowledge of vapor deposition, the sputtering, ion plating and plasma gun etc.

[0052] With organic electroluminescent element, because light emission it can point efficiently, among the cathode or anode, at least as for one side it is desirable to make satisfactory transparent, in the light emission wavelength region of element. In addition, it is desirable also for substrate to be transparent. Using above-mentioned electrically conductive material, in order for specified translucent to guarantee with method of vapor deposition, sputtering and ion plating method etc, it sets the transparent electrode. optical transmittance of electrode of light-emitting surface side 10% or higher is desirable.

[0053] If substrate it possesses mechanical and thermal strength and they are transparent ones, it is good, but when it illustrates, it can increase those of the sheet or film such as glass substrate, polyethylene, polyether sulfone, polypropylene and polyimide.

[0054] Can form each layer of organic electroluminescent element of this invention, dry type film-forming property of vacuum vapor deposition, the sputtering, ion plating and plasma gun method etc and applying no method of the wet type film-forming property of spin coating and dipping etc. In case of copolymer, after melting in appropriate solvent etc, the wet type film formation it is desirable to do. As for film thickness is not something which especially is limited, but as for each layer it is necessary to set to appropriate film thickness. When film thickness is too thick, in order to obtain fixed light output the big applied voltage becomes necessary and efficiency becomes bad. When film thickness is too thin, pinhole etc occurring, applying doing the electric field, you cannot obtain satisfactory

【0055】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0056】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いて、電子注入材料として使用した場合、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光材料として使用した場合、発光効率と発光輝度を高くできた。また、素子の薄膜層での電子輸送性、電子注入効率が高いために、素子として非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0057】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

化合物（1）の合成方法

フラスコ中に、2-（2-ヒドロキシ-3-ベンズアルデヒド）ベンゾオキサゾール 2.1 g、エタノール 200 ml を加え、65℃で攪拌して溶解させる。溶解した後、無水酢酸亜鉛 1.0 g を加えて65℃で3時間攪拌し、析出した結晶をろ別、メタノールで洗浄した後に乾燥させて1.9 gの黄白色粉末を得た。この粉末の元素分析、分子量分析、NMRスペクトル分析の結果、ビス〔2-（2-ヒドロキシ-3-ベンズアルデヒド）ベンゾオキサゾール〕亜鉛錯体であった。さらに、フラスコ中に、化5のリン酸エステル 4.2 g、上記のビス〔2-（2-ヒドロキシ-3-ベン

light emission luminescence. As for conventional film thickness range of 10 nm is suitable from 5 nm, is, but range of 0.2 nm furthermore is desirable from 10 nm.

【0055】 In case of wet type film-forming property, material which forms each layer, in solvent of chloroform, tetrahydrofuran and dioxane etc melting or dispersing, or it forms thin film, but solvent is good whichever. In addition, regarding whichever organic layer, because it is a film forming behavior improvement and a pinhole prevention etc of film, appropriate resin and the additive are used. As this kind of resin, insulating property resin of polystyrene, polycarbonate, polyarylate, the polyester, polyamide, urethane, polysulfone, polymethylmethacrylate and poly methyl acrylate etc, photoconductivity resin of poly N-vinyl carbazole and poly silane etc, it can list electrically conductive resin of polythiophene and polypyrrole etc.

【0056】 Like above, when you use, making use of compound of General Formula [1], as electron injection material it improved transport capability of electron, and injection efficiency of the electron from cathode surface you use in organic electroluminescent element of this invention, as light-emitting material the light emission efficiency and light emission luminance it could make high. In addition, lifetime which electron transport ability with thin film layer of element, because electron injection efficiency is high, is a stability very as element, as a result because you can obtain high light emission luminance with low driving current, is a big problem to until recently greatly it was possible to decrease.

【0057】 As for organic electroluminescent element of this invention, of light source of copier or printer etc and the light source of liquid crystal display and meter etc, you can think application to the display panel and label lamp etc as flat panel display and flat surface light emitter of wall-hung television etc, the industrial value is very large.

【0058】

【Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example.

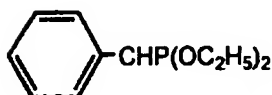
Synthetic method of compound (1)

In flask, agitating with 65℃ 2- (2- hydroxy - 3- benz aldehyde) benzoxazole 2.1g, including the ethanol 200 ml, it makes melt. After melting, 3 hours it agitated with 65℃ including the anhydrous zinc acetate 1.0g, difference, after washing with methanol, making crystal dry which was precipitated, it obtained yellowish white powder of 1.9g. elemental analysis of this powder, result of molecular weight analysis and nmr spectroscopy, it was a bis [2- (2- hydroxy - 3- benzaldehyde) benzoxazole] zinc complex. Furthermore, in flask, phosphate ester 4.2g of

ズアルデヒド) ベンゾオキサゾール] 亜鉛錯体 5. 2 g、ナトリウムエチレート 2. 9 g、エタノール 75 ml を入れて、加熱還流下で 1 時間攪拌する。冷却後、エタノール、精製水の順で洗浄、ろ過した後に酢酸エチルで再結晶して 4. 1 g の微黄色粉末を得た。この粉末の元素分析、分子量分析、NMR スペクトル分析の結果、化合物 (1) であることを確認した。

【0059】

【化 5】



【0060】有機 EL 素子の発光特性の測定方法

有機 EL 素子の電気特性および発光特性（発光輝度、最大発光輝度）は、有機 EL 素子に直流もしくは交流電圧を印加して、生じた電流量と発光輝度を測定する。電源は、定電流電源もしくは定電圧電源が利用され、生じた電流を電流計で測定する。発光輝度は、生じた発光を輝度計により測定する。本発明の有機 EL 素子の発光輝度は、ミノルタカメラ社製の LS-100 により測定した。発光効率、（次世代表示デバイス研究会編「有機 EL 素子開発戦略」207 頁サイエンスフォーラム社）に記載された方法で算出した。本例では、表面抵抗値 10 (Ω/□) の ITO 電極付きガラスを使用した。本発明の有機 EL 素子材料を、発光材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

実施例 1

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、N, N' - (4-メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン-9, 10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピニングにより膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (3) を真空蒸着して膜厚 40 nm の発光層を作成し、マグネシウムと銀を 10 : 1 で共蒸着してで膜

Chemical Formula of above-mentioned bis [2- (2-hydroxy - 3- benzaldehyde) benzoxazole] zinc complex 5.2g, inserting sodium ethylate 2.9g and ethanol 75 ml, 1 hour itagitates under heating and refluxing. After cooling, in order of ethanol and purified water washing and afterfiltering, recrystallization doing with ethyl acetate, you obtained faint yellow powder of the 4.1g. elemental analysis of this powder, result of molecular weight analysis and nmr spectroscopy, you verified that it is a compound (1).

【0059】

【Chemical Formula 5】

【0060】Test method of light emission characteristic of organic electroluminescent element

Electrical property and light emission characteristic (light emission luminance and maximum light emission luminance) of organic electroluminescent element, applying doing direct current or the alternating current voltage in organic electroluminescent element, measure amount of current and light emission luminance which it occurs. current where as for power supply, constant current power supply or constant voltage power supply are utilized, occur is measured with ammeter. light emission luminance measures light emission which it occurs due to brightness meter. It measured light emission luminance of organic electroluminescent element of this invention, due to LS-100 of the Minolta Camera Sales Co. Ltd. (DB 69-089-5529) supplied. It calculated light emission efficiency, with method which is stated in (next generation display device research committee compilation "organic electroluminescent element development strategy" 207 page Science Forum Inc. (DB 70-596-2041) corporation). With this example, ITO electrode-equipped glass of surface resistance 10 (Ω/square) was used. As light-emitting material you use organic electroluminescent element material of this invention, Working Example when is shown below.

Working Example 1

On ITO electrode-equipped glass sheet which you washed, N, N' -(4- methylphenyl)-N, N' -(4- n-butyl phenyl)-phenanthrene -9,10-di amine was made to melt in the tetrahydrofuran, positive hole-injecting layer of film thickness 40 nm was obtained with spin coating. Next, vacuum vapor deposition doing compound (3), drawing up luminescent layer of film thickness 40 nm, with

厚100nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。発光層、陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度320(cd/m^2)、最大発光輝度28,000(cd/m^2)、5V印加時での発光効率2.3(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm^2)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度を10,000時間以上保持することが出来た。

[0061] 実施例2~27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表2で示した化合物を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で共蒸着して膜厚100nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、表2に示す発光特性を示した。次に、3(mA/cm^2)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度を10,000時間以上保持することが出来た。この結果から、本発明の有機EL素子材料は、優れた電子注入性発光材料であることがわかる。

[0062]

codeposition doing magnesium and silver with 10:1 and forming cathode of film thickness 100 nm you obtained organic electroluminescent element. luminescent layer and cathode, in vacuum of 10^{-6} Torr, vapor deposition did the substrate temperature with room temperature. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 2.3(lm/W) at time of light emission luminance 320(cd/m^2), maximum light emission luminance 28,000(cd/m^2) and 5V imprinting with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, 10,000 hours or more it could keep the light emission luminance of 1/2 or more of initial luminance.

[0061] Working Example 2~27

On ITO electrode-equipped glass sheet which you washed, vacuum vapor deposition doing N,N'-di phenyl - N, N'-di naphthyl -1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine, you obtained positive hole-injecting layer of film thickness 40 nm. Next, vacuum vapor deposition doing compound which is shown with Table 2, drawing up luminescent layer of film thickness 40 nm, codeposition doing magnesium and silver with 10:1 and forming cathode of film thickness 100 nm you obtained the organic electroluminescent element. positive hole-injecting layer, luminescent layer and cathode, in vacuum of 10^{-6} Torr, the vapor deposition did substrate temperature with room temperature. This element showed light emission characteristic which is shown in Table 2. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, 10,000 hours or more it could keep the light emission luminance of 1/2 or more of initial luminance. From result, as for organic electroluminescent element material of this invention, it understands that it is a electron-injecting luminescent material which is superior.

[0062]

【表 2】

[Table 2]

| 実施例 | 化合物 | 発光輝度 (cd/m ²) | 最大発光輝度 (cd/m ²) | 発光効率 (lm/W) |
|-----|------|------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 2 | (1) | 410 | 31,000 | 2.3 |
| 3 | (4) | 400 | 33,000 | 2.5 |
| 4 | (5) | 410 | 30,000 | 2.8 |
| 5 | (8) | 510 | 32,000 | 3.0 |
| 6 | (9) | 500 | 31,000 | 3.1 |
| 7 | (10) | 480 | 31,000 | 3.1 |
| 8 | (12) | 400 | 41,000 | 2.8 |
| 9 | (14) | 420 | 32,000 | 2.7 |
| 10 | (20) | 410 | 30,000 | 3.0 |
| 11 | (23) | 380 | 31,000 | 3.0 |
| 12 | (25) | 480 | 32,000 | 3.2 |
| 13 | (26) | 510 | 36,000 | 4.1 |
| 14 | (31) | 490 | 37,000 | 3.7 |
| 15 | (35) | 410 | 37,000 | 3.5 |
| 16 | (38) | 380 | 32,000 | 2.5 |
| 17 | (42) | 420 | 35,000 | 2.9 |
| 18 | (44) | 400 | 35,000 | 2.8 |
| 19 | (48) | 430 | 38,000 | 3.5 |
| 20 | (54) | 450 | 46,000 | 3.2 |
| 21 | (55) | 440 | 42,000 | 3.8 |
| 22 | (58) | 450 | 37,000 | 3.5 |
| 23 | (57) | 420 | 44,000 | 3.4 |
| 24 | (58) | 460 | 43,000 | 3.7 |
| 25 | (59) | 420 | 39,000 | 3.3 |
| 26 | (60) | 380 | 35,000 | 3.0 |
| 27 | (61) | 320 | 29,000 | 3.1 |

発光輝度と発光効率は直流5 (V) 印加時の値を示す。

【0063】実施例28

ITO電極付きガラス板とN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとの間に、無金属フタロシアニン真空蒸着して、膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度740 (cd/m²)、最大発光輝度33,000 (cd/m²)、5V印加時の発光効率3.3 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm²)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。本実施例の素子は、直流電圧5Vでの発光輝度が高く、低電圧で駆動する際に有利である。

【0064】実施例29

陰極をアルミニウムとリチウムを100:2で共蒸着する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を

[0063] Working Example 28

With ITO electrode-equipped glass sheet and N, N'-di phenyl - N, N'-di naphthyl - 1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine, vacuum vapor deposition doing nonmetallic phthalocyanine, other than providing positive hole-injecting layer of film thickness 5 nm, it produced organic electroluminescent element with method which is similar to Working Example 2. As for this element, light emitting brightness 740(cd/m²) with direct current voltage 5V, you could obtain the light emitting of light emission efficiency 3.3(lm/W) at time of maximum light emitting brightness 33,000(cd/m²) and 5V imprinting. Next, with current density of 3(mA/cm²), continuing this element, light emitting result of lifetime test which it could point, light emitting brightness of 1/2 or more of the initial luminance was kept 20,000 hours or more. It is profitable occasion where as for element of this working example, the light emitting brightness with direct current voltage 5V is high, drives with low voltage.

[0064] Working Example 29

Cathode aluminum and lithium with 100:2 codeposition other than doing, organic electroluminescent element was

作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 670 (cd/m^2)、最大発光輝度 40,000 (cd/m^2)、5 V 印加時での発光効率 3.7 (lm/W) の発光が得られた。次に、3 (mA/cm^2) の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の 1/2 以上の発光輝度が 20,000 時間以上保持された。

【0065】比較例 1

発光材料として、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例 2 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 190 (cd/m^2)、最大発光輝度 14,000 (cd/m^2)、5 V 印加時での発光効率 1.2 (lm/W) の発光が得られた。

【0066】次に、本発明の有機 EL 素子材料を、電子注入材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

実施例 30

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム錯体とキノクリドンとを 50:1 の重量比で真空蒸着して膜厚 40 nm の発光層を作成し、その上に化合物 (15) を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを 100:1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で発光輝度 1200 (cd/m^2)、最大発光輝度 110,000 (cd/m^2)、5 V 印加時での発光効率 8.9 (lm/W) の発光が得られた。次に、3 (mA/cm^2) の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の 1/2 以上の発光輝度が 20,000 時間以上保持された。

【0067】実施例 31

produced with method which is similar to the Working Example 2. As for this element, light emission luminance 670(cd/m^2) with direct current voltage 5V, you could obtain the light emission of light emission efficiency 3.7(lm/W) at time of maximum light emission luminance 40,000(cd/m^2) and 5V applying. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, light emission luminance of 1/2 or more of the initial luminance was kept 20,000 hours or more.

[0065] Comparative Example 1

As light-emitting material, other than using tris (8-hydroxy quinoline) aluminum complex, organic electroluminescent element was produced with the method which is similar to Working Example 2. As for this element, light emission luminance 190(cd/m^2) with direct current voltage 5V, you could obtain the light emission of light emission efficiency 1.2(lm/W) at time of maximum light emission luminance 14,000(cd/m^2) and 5V applying.

[0066] Next, as electron injection material you use organic electroluminescent element material of this invention, Working Example when is shown below.

Working Example 30

On ITO electrode-equipped glass sheet which you washed, vacuum vapor deposition doing N, N'-di phenyl - N, N'-di naphthyl - 1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine, you obtained positive hole-injecting layer of film thickness 40 nm. Next, tris (8-hydroxy quinoline) aluminum complex and quinacridone vacuum vapor deposition doing with weight ratio of the 50:1, it drew up luminescent layer of film thickness 40 nm, vacuum vapor deposition did compound (15) on that and drew up electron-injecting layer of film thickness 30 nm, forming electrode of the film thickness 100 nm with alloy which mixes aluminum and lithium with the 100:1, it obtained organic electroluminescent element. In vacuum of 10^{-6} Torr, vapor deposition it did positive hole-injecting layer, luminescent layer and the electron-injecting layer under condition of substrate temperature room temperature. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 8.9(lm/W) at time of light emission luminance 1200(cd/m^2), maximum light emission luminance 110,000(cd/m^2) and 5V imprinting with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, light emission luminance of 1/2 or more of the initial luminance was kept 20,000 hours or more.

[0067] Working Example 31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(26)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度710(cd/m^2)、最大発光輝度41,000(cd/m^2)、5V印加時の発光効率4.2(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm^2)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0068】実施例32

ポリ(2,5-ジペンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピニングにより膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度290(cd/m^2)、最大発光輝度31,000(cd/m^2)、5V印加時の発光効率2.5(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm^2)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

【0069】実施例33

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値10(Ω/\square)のITO電極付きPESフィルム基板を使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度690(cd/m^2)、最大発光輝度43,000(cd/m^2)、5V印加時の発光効率5.8(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm^2)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

On ITO electrode-equipped glass sheet which you washed, vacuum vapor deposition doing N, N'-di phenyl - N, N'-di naphthyl - 1, 1' - biphenyl - 4, 4'-di amine, you obtained positive hole-injecting layer of film thickness 40 nm. Next, vacuum vapor deposition doing compound (26), it drew up luminescent layer of film thickness 40 nm, the vacuum vapor deposition did compound (31) on that and drew up electron-injecting layer of film thickness 30 nm, forming electrode of film thickness 100 nm with alloy which mixes aluminum and lithium with 100:1, it obtained organic electroluminescent element. In vacuum of 10^{-6} Torr, vapor deposition it did positive hole-injecting layer, luminescent layer and the electron-injecting layer under condition of substrate temperature room temperature. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 4.2(lm/W) at time of light emission luminance 710(cd/m^2), maximum light emission luminance 41,000(cd/m^2) and 5V imprinting with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, light emission luminance of 1/2 or more of the initial luminance was kept 10,000 hours or more.

[0068] Working Example 32

Poly (2,5-di pentyl - p- phenylene vinylene) was made to melt in tetrahydrofuran, other than obtaining the luminescent layer of film thickness 40 nm with spin coating, organic electroluminescent element was produced with the method which is similar to Working Example 2. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 2.5(lm/W) at time of light emission luminance 290(cd/m^2), maximum light emission luminance 31,000(cd/m^2) and 5V imprinting with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, light emission luminance of 1/2 or more of the initial luminance was kept 10,000 hours or more.

[0069] Working Example 33

Replacing to ITO electrode-equipped glass sheet, other than using ITO electrode-equipped PES film substrate of surface resistance 10(Ω/square) which you washed, it produced organic electroluminescent element with method which is similar to the Working Example 31. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 5.8(lm/W) at time of light emission luminance 690(cd/m^2), maximum light emission luminance 43,000(cd/m^2) and 5V applying with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm^2), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, light emission luminance of 1/2 or more of the initial luminance was

【0070】比較例2

化合物(31)に代えて、2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4"-biphenyl)-1,3,4-oxadiazoleを使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで波高輝度220(cd/m²)、最大発光輝度12,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率1.1(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm²)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、340時間で初期輝度の1/2以下の発光輝度まで低下した。

【0071】比較例3

化合物(26)に代えて、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度450(cd/m²)、最大発光輝度24,000(cd/m²)、5V印加時での発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm²)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以下の発光輝度に1,500時間で低下した。

【0072】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0073】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した発光特性および電子注入特性を得たためと思われる。

kept 10,000 hours or more.

[0070] Comparative Example 2

Replacing to compound (31), other than using 2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4"-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole, it produced the organic electroluminescent element with method which is similar to Working Example 31. As for this element, you could obtain light emitting of light emission efficiency 1.1(lm/W) at time of wave height brightness 220(cd/m²), maximum light emitting brightness 12,000(cd/m²) and 5V imparting with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm²), continuing this element, light emitting result of lifetime test which it could point, it decreased to light emitting brightness of the 1/2 or less of initial luminance with 340 hour.

[0071] Comparative Example 3

Replacing to compound (26), other than using tris(8-hydroxy quinoline) aluminum complex, it produced the organic electroluminescent element with method which is similar to Working Example 31. As for this element, you could obtain light emission of light emission efficiency 2.1(lm/W) at time of light emission luminance 450(cd/m²), maximum light emission luminance 24,000(cd/m²) and 5V applying with direct current voltage 5V. Next, with current density of 3(mA/cm²), continuing this element, light emission result of lifetime test which it could point, it decreased to light emission luminance of the 1/2 or less of initial luminance with 1,500 hour.

[0072] Organic electroluminescent element of this invention is something which achieves improvement and the long lifetime of light emission efficiency and light emission luminance, light-emitting material, dopant, positive hole-injecting material, the electron injection material, sensitizer, resin and electrode material etc which are used together or is not something which limits element construction method.

[0073]

[Effects of the Invention] High light emission efficiency, it was a high brightness with this invention, by using compound which injection efficiency from electron transport capacity and cathode which are superior is satisfactory for electron-injecting layer, in comparison with past, it could obtain the organic electroluminescent element of long life. This, because cohesion of compound in thin film which film formation is done is little, preventing deterioration of element, is thought as for sake of you obtain light emitting characteristic and electron injection characteristic which it stabilizes.